

10/517011

Rec'd PCT/PTO 07 DEC 2004

PCT/JP03/02075

日本国特許庁

25.02.03

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2002年 7月29日

出願番号
Application Number:

特願2002-219448

[ST.10/C]:

[JP2002-219448]

出願人
Applicant(s):

ハイモ株式会社

REC'D 09 MAY 2003

WIPO PCT

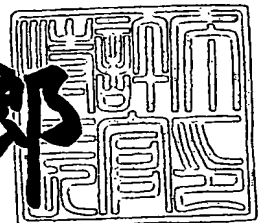
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 4月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3022845

【書類名】 特許願

【整理番号】 HYM00207

【提出日】 平成14年 7月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 21/00
C08F 2/20
C08F220/34

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田 2 - 2 0 - 1 第 2 8 興和ビルハ
イモ株式会社内

【氏名】 大原 工

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区西五反田 2 - 2 0 - 1 第 2 8 興和ビルハ
イモ株式会社内

【氏名】 米本 亮介

【特許出願人】

【識別番号】 000142148

【氏名又は名称】 ハイモ株式会社

【代表者】 伊藤 建樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 017341

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

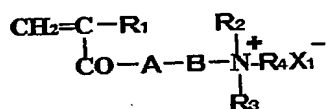
【書類名】 明細書

【発明の名称】 水溶性重合体分散液の使用方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（１）及び／又は（２）で表わされる単量体 5 ～ 1 0 0 モル％、下記一般式（３）で表わされる単量体 0 ～ 5 0 モル％、水溶性非イオン性単量体 0 ～ 9 5 モル％からなる単量体（混合物）を攪拌下、ポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物を共存させ、塩水溶液中において分散重合し製造された粒径 1 0 0 μ m 以下の微粒子からなる水溶性重合体分散液を、製紙スラッジに添加し凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法。

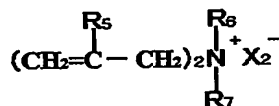
【化 1】



一般式（１）

R 1 は水素又はメチル基、R 2、R 3 は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、R 4 は水素、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。A は酸素または NH、B は炭素数 2 ～ 4 のアルキレン基またはアルコキシレン基、X 1 は陰イオンをそれぞれ表わす

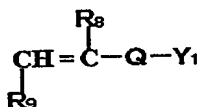
【化 2】



一般式 (2)

R 5 は水素又はメチル基、R 6、R 7 は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、X 2 は陰イオンをそれぞれ表わす

【化 3】



一般式 (3)

R 8 は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO₃、C₆H₄SO₃、CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃、C₆H₄COO あるいは COO、R 9 は水素または COOY₂、Y₁ あるいは Y₂ は水素または陽イオン

【請求項 2】 前記水溶性重合体分散液を、アニオン性水溶性高分子と組み合わせて、製紙スラッジに添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用法。

【請求項 3】 前記水溶性重合体分散液を、有機汚泥に添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用法。

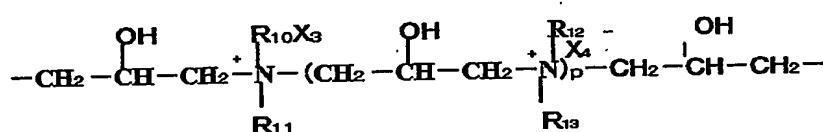
【請求項 4】 前記水溶性重合体分散液を、アニオン性水溶性高分子と組み合わせて、有機汚泥に添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用法。

【請求項 5】 前記アニオン性水溶性高分子が、前記一般式 (3) で表されるアニオン性単量体 3～100 モル%と水溶性非イオン性単量体を 0～97 モル%含有する単量体（混合物）を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径 100 μm 以下のアニオン性水溶性高分子からなる微粒子の分散液であることを特徴とする請求項 2 あるいは 4 に記載の

水溶性重合体分散液の使用法。

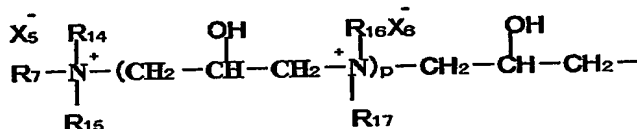
【請求項 6】 前記ポリアルキレンイミン変性物が、下記一般式 (4) 及び／または (5) で表される構造単位を有することを特徴とする請求項 1～4 に記載の水溶性重合体分散液の使用法。

【化 4】



一般式 (4)

【化 5】

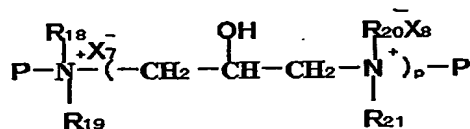


一般式 (5)

但し、式 (4)、(5) 中の p は 0～20 の整数であり、R10～R17 は水素、又は炭素数 1～3 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、X3～X6 は陰イオンである。

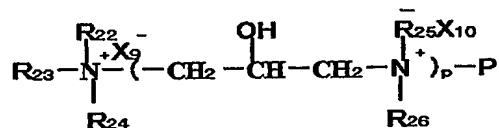
【請求項 7】 前記ポリアルキレンイミン変性物が、ポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミンとポリアミン混合物と下記一般式 (6) 及び／または (7) で表されるポリカチオン物質との反応物からなることを特徴とする請求項 1～4 あるいは 6 に記載の水溶性重合体分散液の使用法。

【化 6】



一般式 (6)

【化 7】



一般式 (7)

但し、式 (6)、(7) 中の P はエポキシ基あるいはハロヒドリン基、p は 0 ～ 20 の整数であり、R18 ～ R26 は水素、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、X7 ～ X10 は陰イオンである。

【請求項 8】 前記ポリアルキレンイミン変性物が、前記一般式 (6) で表されるポリカチオン物質によって架橋されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 あるいは 6 に記載の水溶性重合体分散液の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は水溶性重合体分散液の使用方法に関するものであり、詳しくは水処理薬剤としての凝集剤、脱水剤あるいは製紙プロセスに用いる製紙用薬剤、また各種懸濁溶液の分散安定剤、さらに土壌改良剤などに広く使用されている水溶性重合体の微粒子と、ポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物とが塩水溶液中に共存する流動性の高い水溶性重合体分散液の使用方法に関する。

【0002】

従来、製紙用薬剤あるいは廃水処理用の凝集剤として使用されているカチオン性水溶性重合体分散液の製造方法として、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを塩化ベンジルや疎水性モノハロゲン化アルキルにより四級化したカチオン性単量体を用いて共重合を行う時、該単量体の重合体あるいは共重合体を溶解しない塩水溶液中で、且つその塩水溶液に溶解可能な高分子の共存下で重合を行って、分散状態で重合体を得る製造方法が提案されている（特開昭61-123610、特開平5-32722）。この方法は、使用するカチオン性単量体がジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートなどを塩化ベンジルや疎水性モノハロゲン化アルキルにより四級化した特定の疎水性カチオン性単量体を使用しなければならない問題点を有している。また共存させる塩水溶液に溶解可能な高分子は、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート類の単独重合体あるいは共重合体、またはアクリルアミドとの共重合体などを使用している。

【0003】

一方、ポリエチレングリコール等の高分子水溶液を分散媒とする水溶性重合体微粒子の分散液を製造する方法が、特公昭62-5170号公報に開示されている。上記特許公報に開示された方法を実施する場合、製紙および廃水処理薬剤としてジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートの塩化メチル4級化物の単独重合には適用できない。また、高価で製紙用薬剤、凝集剤として効果の少ないポリエチレングリコールのような低分子量水溶性ポリマーを多量に使用するため、原料コストを押し上げる欠点があった。しかし、ポリアルキレンイミンの一種であるポリエチレンイミンは、高分子凝集剤の一種であり、ポリアルキレンイミンの共存する水溶性重合体分散液は、分散剤あるいは分散媒として使用されるだけでな

く、凝集剤としても利用されるので、非常に効率の良い形態を有していると考えられる。

【0004】

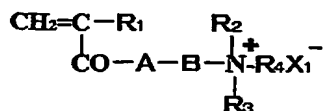
前記のように水溶性重合体は、製油工程あるいは油分を含む産業排水の油分離工程及び処理に用いる油分離剤、都市下水、屎尿、一般産業排水の生汚泥、余剰汚泥、凝集汚泥、消化汚泥あるいはこれらの混合汚泥の凝集処理、また、脱水機などで凝集脱水する際に添加する薬剤として使用できる。しかし、上記記載の水溶性重合体分散液をその性能面から見た場合、脱水ケーキの含水率が、ユーザーの要求する水準まで低下しない、ベルトプレスやフィルタプレスの濾布からの剥離性が悪いなど問題点を有している。また、保存安定性も十分ではない。従って本発明の目的は、保存安定性に優れ、且つ流動性がよく溶解性にすぐれ、低コストの製造設備で容易に製造できるなど生産性の面で優れている水溶性重合体分散液を用いて、各種排水処理に優れた性能を発現する処理方法を開発することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決する方法を各種検討した結果、以下のような発明に達した。すなわち請求項1の発明は、下記一般式(1)及び／又は(2)で表わされる単量体5～100モル%、下記一般式(3)で表わされる単量体0～50モル%、水溶性非イオン性単量体0～95モル%からなる単量体(混合物)を攪拌下、ポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物を共存させ、塩水溶液中において分散重合し製造された粒径100μm以下の微粒子からなる水溶性重合体分散液を、製紙スラッジに添加し凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法に関する。

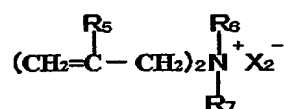
【化1】



一般式 (1)

R 1 は水素又はメチル基、R 2、R 3 は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、R 4 は水素、炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基であり、同種でも異種でも良い。A は酸素または NH、B は炭素数 2～4 のアルキレン基またはアルコキシレン基、X 1 は陰イオンをそれぞれ表わす

【化 2】

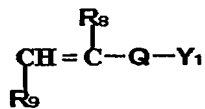


一般式 (

2)

R 5 は水素又はメチル基、R 6、R 7 は炭素数 1～3 のアルキル基、アルコキシ基あるいはベンジル基、X 2 は陰イオンをそれぞれ表わす

【化 3】



一般式 (3)

R 8 は水素、メチル基またはカルボキシメチル基、Q は SO₃、C₆H₄SO₃

CONHC(CH₃)₂CH₂SO₃、C₆H₄COO あるいは COO、R 9 は

水素または COOY2 、 Y1 あるいは Y2 は水素または陽イオン

【0006】

請求項2の発明は、前記水溶性重合体分散液を、アニオン性水溶性高分子と組み合わせて、製紙スラッジに添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法である。

【0007】

請求項3の発明は、前記水溶性重合体分散液を、有機汚泥に添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法である。

【0008】

請求項4の発明は、前記水溶性重合体分散液を、アニオン性水溶性高分子と組み合わせて、有機汚泥に添加し、凝集させた後、脱水機により脱水することを特徴とする水溶性重合体分散液の使用方法である。

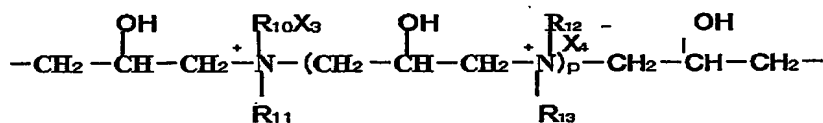
【0009】

請求項5の発明は、前記アニオン性水溶性高分子が、前記一般式(3)で表されるアニオン性単量体3～100モル%と水溶性非イオン性単量体を0～97モル%含有する単量体(混合物)を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径 $100\mu\text{m}$ 以下のアニオン性水溶性高分子からなる微粒子の分散液であることを特徴とする請求項2あるいは4に記載の水溶性重合体分散液の使用方法である。

【0010】

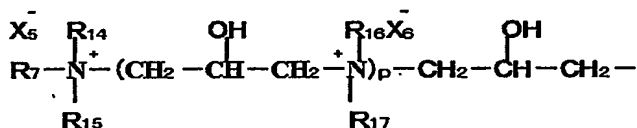
請求項6の発明は、前記ポリアルキレンイミン変性物が、下記一般式(4)及び/または(5)で表される構造単位を有することを特徴とする請求項1～4に記載の水溶性重合体分散液の使用方法である。

【化 4】



一般式 (4)

【化 5】



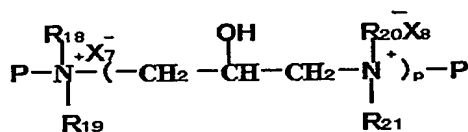
一般式 (5)

但し、式 (4)、(5) 中の p は 0 ~ 20 の整数であり、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{17}$ は水素、又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、 $\text{X}_3 \sim \text{X}_6$ は陰イオンである。

【0 0 1 1】

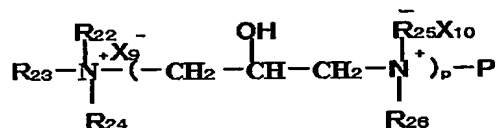
請求項 7 の発明は、前記ポリアルキレンイミン変性物が、ポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミンとポリアミン混合物と下記一般式 (6) 及び／または (7) で表されるポリカチオン物質との反応物からなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 あるいは 6 に記載の水溶性重合体分散液の使用方法である。

【化 6】



一般式 (6)

【化 7】



一般式 (7)

但し、式 (6)、(7) 中の P はエポキシ基あるいはハロヒドリン基、p は 0 ～ 20 の整数であり、R18～R26 は水素、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、ヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、X7～X10 は陰イオンである。

【0012】

請求項 8 の発明は、前記ポリアルキレンイミン変性物が、前記一般式 (6) で表されるポリカチオン物質によって架橋されていることを特徴とする請求項 1 ～ 4 あるいは 6 に記載の水溶性重合体分散液の使用方法である。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の特徴は、塩水溶液中において、高分子凝集剤として使用されているポリエチレンイミン及び／又はポリエチレンイミン変性物を、単量体と共存させて攪拌下、重合することにより製造した水溶性重合体微粒子からなる分散液を各種

用途に応用することにある。従来の水溶性重合体分散液の製造方法は、前記一般式(1)あるいは(2)で表される単量体をポリエチレングリコールやジメチルジアルルアンモニウム塩化物中で重合を行うと、生成した重合体分散液は、粘性の高い分散液になり、重合体分子量も高くはならなかった。しかし、本発明のポリエチレンイミン及び／又はポリエチレンイミン変性物中において重合すると、これらの問題が解決することができる。

【0014】

以下、まず水溶性重合体分散液について説明する。製法としては、初めにポリエチレンイミン及び／又はポリエチレンイミン変性物の20～50重量%水溶液を用意し、有機又は無機酸によりアミン当量の50～100%を中和する。この時の水溶液pHは、2～12に調整し、この水溶液に単量体を加え、混合する。単量体濃度としては、10～40重量%であり、好ましくは15～30重量%である。ポリエチレンイミン及び／又はポリエチレンイミン変性物の単量体に対する添加量は、5～200重量%であるが、好ましくは10～150重量%、さらに好ましくは10～100重量%である。また、無機塩を全量に対し2重量%～飽和濃度となるよう溶解する。

【0015】

その後、窒素雰囲気下にて、重合開始剤、例えば2, 2'-アゾビス(アミジノプロパン)二塩化水素化物または2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物のような水溶性アゾ系重合開始剤、あるいは過硫酸アンモニウムおよび亜硫酸水素ナトリウム併用のような水溶性レドックス系重合開始剤を添加し、攪拌下ラジカル重合を行う。重合の反応温度は0～100℃の範囲で重合開始剤の性質に応じて任意に選ぶ事ができるが、好ましくは10～60℃であり、更に好ましくは20～50℃である。

【0016】

本発明で使用するポリアルキレンイミンは、ポリエチレンイミンあるいはポリプロピレンイミンなどであるが、実用的にはポリエチレンイミンである。分子量は、5000以上あれば本発明の分散重合に使用できるが、あまり重合度が高いと分散液の粘性が高くなり好ましくない。従って好ましくは5000以上、50

0, 000以下であり、更に好ましくは5000以上、200, 000以下である。また、ポリアルキレンイミン変性物の場合も同様に、変性後の分子量が好ましくは50, 000以上、1, 000, 000以下であり、更に好ましくは50, 000以上、500, 000以下である。

【0017】

またポリアルキレンイミン変性物も使用することができる。例えばエピクロロヒドリン、エチレングリコールジグリシジルエーテルなどで架橋により変性したポリアルキレンイミンも使用することができるが、一般式(4)あるいは(5)で表される構造単位を有するポリアルキレンイミン変性物を使用することが好ましい。これはポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミンとポリアミンとの混合物と、一般式(6)及び/又は(7)で表されるポリカチオン物質との反応とによって合成されるものである。この物質は、アンモニア、脂肪族第1級～第3級アミン(以下第1級アミンなどと記載する)から選択された1種以上のアミン類とエピハロヒドリンを反応させて製造することができる。

【0018】

変性反応時のモル比については以下の範囲で行う。すなわちポリアルキレンイミン中あるいはポリアルキレンイミンとポリアミンとの混合物中のアミノ基をC(モル単位)と、前記一般式(6)及び/または(7)で表されるポリカチオン物質中のハロヒドリン基及び/またはエポキシ基をD(モル単位)とすると、 $C/D = 5 \sim 300$ (モル%)の範囲で反応する。例えばポリアルキレンイミンの分子量が数万～数十万と高い場合は、特に上記一般式(6)で表されるポリカチオン物質を高い比率でし込むと、架橋反応が進み過ぎてポリアルキレンイミンが水不溶化してしまう。したがってし込みモル%としては、通常5～50モル%、好ましくは5～30モル%である。一方ポリアルキレンイミンの分子量が1, 000～10, 000など低い場合は、し込みモル%としては、通常50～300モル%、好ましくは70～150モル%である。

【0019】

前記ポリカチオン物質は、一般式(6)で表される両末端反応性のある架橋作用のあるものと、一般式(7)で表される片末端反応性のあるグラフト反応作用

のあるものとがある。前者の架橋作用のあるものは、エピハロヒドリンに対するアンモニア、第一級アミン、第二級アミンから選択された1種以上のアミン類のモル比が、凡そ0.25～0.9の範囲で反応させると一般式(6)で表されるポリカチオン物質の生成比率が高く、後者のグラフト作用のあるものは、エピハロヒドリンに対するアンモニア、第一級アミン、第二級アミンから選択された1種以上のアミン類のモル比が、凡そ0.8～1.2の範囲で反応させると一般式(7)で表されるポリカチオン物質の生成比率が高くなる。

【0020】

重合は一般的には中性～酸性で行うのが、単量体も安定であり、反応性も良好であり、重合度や重合率も向上するので、ポリアルキレンイミンあるいはポリアルキレンイミン変性物は、中和して弱アルカリ～酸性の水溶液とすることが好ましい。pHとしては12～2であるが、好ましくは10～3であり、更に好ましくは6～3である。中和する酸は、有機あるいは無機の酸を使用する。有機酸としては、蟻酸、酢酸、アジピン酸、無機酸としては、塩酸、硫酸、スルファミン酸などで中和する。中和度としては、分子中のアミノ基に対して、50～100当量%である。

【0021】

重合時、ポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物と併用する塩としては、ハロゲン化アルカリ金属塩や、硫酸塩、磷酸塩などである。具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化ナトリウム、塩化アンモニウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、磷酸水素アンモニウム、磷酸水素ナトリウム、磷酸水素カリウム等を例示することができ、これらの塩を液中濃度として2重量%～飽和濃度として用いることが好ましい。

【0022】

分子量調節のため通常のラジカル重合に用いられるようなイソプロピルアルコールやメルカプタン等の連鎖移動剤を添加することも任意に選択することができる。重合体微細粒子の分散安定化の為、攪拌を行う必要があり、攪拌速度の上限は無く、任意の攪拌条件を選ぶことができる。

【0023】

次に水溶性重合体分散液を製造する場合に使用する単量体について説明する。

カチオン性水溶性重合体を製造する場合には、カチオン性単量体の一種以上を使用し、また非イオン性単量体との共重合をすることもできる。カチオン性単量体の例としては、一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルやジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどが上げられ、四級アンモニウム基含単量体の例は、前記三級アミノ含有単量体の塩化メチルや塩化ベンジルによる四級化物である(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルオキシ2-ヒドロキシプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物、(メタ)アクリロイルアミノプロピルジメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。また、一般式(2)で表されるジメチルジアリルアンモニウム系単量も使用可能であり、その例としてジメチルジアリルアンモニウム塩化物、ジアリルメチルベンジルアンモニウム塩化物などである。

【0024】

非イオン性単量体の例としては、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、ジアセトンアクリルアミド、N'-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミドアクリロイルモルホリン、アクリロイルピペラジンなどがあげられる。

【0025】

両性水溶性重合体を製造する場合には、前記カチオン性と非イオン性単量体に加えて、さらに一般式(3)で表されるアニオン性単量体を共重合する。その例としては、スルホン基でもカルボキシル基でもさしつかいなく、両方を併用しても良い。スルホン基含有単量体の例は、ビニルスルホン酸、ビニルベンゼンスルホン酸あるいは2-アクリルアミド2-メチルプロパンスルホン酸などである。またカルボキシル基含有単量体の例は、メタクリル酸、アクリル酸、

イタコン酸、マレイン酸あるいはp-カルボキシスチレンなどである。

【0026】

上記カチオン性水溶性重合体の各単量体組成としては、カチオン性単量体5～100モル%、水溶性非イオン性単量体0～95モル%であり、好ましくはカチオン性単量体10～100モル%、水溶性非イオン性単量体0～90モル%である。また、両性水溶性重合体の各単量体組成としては、カチオン性単量体5～95モル%、アニオン性単量体5～50モル%、水溶性非イオン性単量体0～90モル%であり、好ましくはカチオン性単量体10～100モル%、アニオン性単量体5～50モル%、水溶性非イオン性単量体0～85モル%である。またこれら水溶性重合体の重量平均分子量は、10万～2000万であり、好ましくは30万～1500万である。

【0027】

重合開始は、ラジカル重合開始剤を用いる。そのような開始剤は油溶性あるいは水溶性のどちらでも良く、アゾ系、過酸化物系、レドックス系いずれでも重合することが可能である。油溶性アゾ系開始剤の例としては、2、2'-アゾビスイソブチロニトリル、1、1'-アゾビス(シクロヘキサンカルボニトリル)、2、2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2、2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4、4'-アゾビス(4-メトキシ-2、4ジメチル)バレロニトリルなどがあげられ、水混溶性溶剤に溶解し添加する。

【0028】

水溶性アゾ系開始剤の例としては、2、2'-アゾビス(アミジノプロパン)二塩化水素化物、2、2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩化水素化物、4、4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などがあげられる。またレドックス系の例としては、ペルオクソ二硫酸アンモニウムと亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、トリメチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどとの組み合わせがあげられる。さらに過酸化物の例としては、ペルオクソ二硫酸アンモニウムあるいはカリウム、過酸化水素、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、サクシニックペルオキシド、t-ブチルペルオキシ2-エチルヘキサノエー

トなどをあげることができる。

【 0 0 2 9 】

本発明の水溶性重合体分散液は、単量体を重合する際、ポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物を共存させるので、ポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物の一部に一般式（１）～（３）で表される単量体がグラフト重合していると推定される。さらにポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物は、非常に枝分かれした構造をしているため、それだけグラフト重合も起こりやすいと考えられ、分散液の安定化にも大いに寄与すると推定され、重合の分散媒としては非常に適した材料である。

【 0 0 3 0 】

また、本発明で使用する水溶性重合体分散液は、ポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物の他、分子量の比較的低い他のカチオン性水溶性重合体を併用することも好ましい。そのようなカチオン性水溶性重合体としては、前記一般式（１）及び／又は前記一般式（２）で表されるカチオン性単量体一種以上の重合体あるいは共重合体である。あるいは前記カチオン性単量体一種以上と水溶性非イオン性単量体との共重合体も使用できる。これらカチオン性水溶性重合体は、重合時、あるいは重合後添加する。分子量は、１，０００～３，０００，０００であり、好ましくは１０，０００～２，０００，０００である。

【 0 0 3 1 】

本発明で使用する水溶性重合体分散液は、製紙排水、化学工業排水、食品工業排水などの生物処理したときに発生する余剰汚泥、あるいは都市下水の生汚泥、混合生汚泥、余剰汚泥、消化汚泥などの有機汚泥、あるいは製紙スラッジの脱水に使用することができる。またアニオン性水溶性高分子と組み合わせて脱水処理を行うこともできる。

【 0 0 3 2 】

アニオン性水溶性高分子は、どのようなアニオン性水溶性高分子も使用できるが、前記一般式（３）で表されるアニオン性単量体３～１００モル％と水溶性非イオン性単量体を０～９７モル％含有する単量体混合物を塩水溶液中、該塩水溶液に可溶な高分子分散剤共存下、分散重合法により製造された粒径１００μm以

下のアニオン性水溶性高分子からなる微粒子の分散液を使用することが好ましい。この高分子の製造法は、前記特開昭 6 1 - 1 2 3 6 1 0 号公報あるいは特開平 5 - 3 2 7 2 2 号公報によって製造することができる。この場合、高分子分散剤は、アニオン性高分子を使用することが好ましい。例えば、アクリルアミド 2 - メチルプロパンスルホン酸（塩）やスチレンスルホン酸（塩）などのアニオン性単量体の（共）重合体である。これらアニオン性単量体とカルボキシル基含有単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などとの共重合体も使用可能である。非イオン性の単量体であるアクリルアミドとの共重合体も使用できる。

【 0 0 3 3 】

重合するアニオン性水溶性高分子は、前記アニオン性単量体と水溶性非イオン性単量体との共重合によって製造する。最も好ましい単量体は、アクリルアミドである。重量平均分子量としては、3 0 0 万～2 0 0 0 万であり、好ましくは 5 0 0 ～1 5 0 0 万である。

【 0 0 3 4 】

単独で水溶性重合体分散液を使用する場合は、汚泥あるいは製紙スラッジ固形分に対し、水溶性重合体の純分換算で 0 . 0 1 ～2 % であり、好ましくは 0 . 0 5 ～1 . 0 % である。またアニオン性水溶性高分子と併用する場合、水溶性重合体の純分換算で 0 . 0 1 ～1 . 0 % であり、好ましくは 0 . 0 5 ～0 . 5 % である。この時のアニオン性水溶性高分子の添加量としては、0 . 0 5 ～1 . 0 % であり、好ましくは 0 . 0 1 ～0 . 0 5 % である。また、場合によっては、無機の凝集剤を更に併用しても良い。

【 0 0 3 5 】

【実施例】

以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に制約されるものではない。

【 0 0 3 6 】

（合成例 1）攪拌機および温度制御装置を備えた反応器に 5 0 重量% ポリエチレンイミン水溶液（重量平均分子量；5 0 , 0 0 0）5 0 部をイオン交換水 2 1 .

5 g に溶解し、75 重量%硫酸 28.5 部を冷却攪拌下添加し、pH を 4.8 ~ 5.5 に調整した。攪拌機、窒素曝気管および温度制御装置を備えた反応器に前記中和操作により得たポリエチレンイミン水溶液 120.0 g を仕込み、メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド 80% 水溶液 75.0 g、塩化ナトリウム 12.0 g、イオン交換水 93.0 g を仕込み混合した。窒素で置換しながら 10 重量%の 2,2-アゾビス (N,N-ジメチレンイソブチルアミジン) ジハイドロクロライド水溶液を重合開始剤として対モノマーあたり重量で 500 ppm 添加し、攪拌下 36℃ で 18 時間重合した。その結果、粒径 10 ~ 100 μm の微粒子の重合体分散液が得られた (試料-1)。生成したポリマー分散液を B 型粘度計により測定した分散液の粘度、また静的光散乱法による分子量測定器 (大塚電子製 DLS-7000) によって重量平均分子量を測定した。

【0037】

(合成例 2 ~ 6) また上記操作と同様に表-1 記載の組成のモノマーを表 1 記載の単量体濃度になるように仕込み、重合操作を行い、水溶性重合体分散液を得た (試料-2 ~ 試料-6)。組成を表 1、結果を表 2 に示す。

【0038】

(合成例 7) 温度計、攪拌機、滴下漏斗を備えた 4 つ口のセパラブルフラスコに、エピクロロヒドリン 146.6 g とイオン交換水 29.6 g を仕込み、ジメチルアミンの 50 重量%水溶液 123.8 g を 40 ~ 45℃ で 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 45℃ で 1 時間反応後、イオン交換水 29.6 g を加えた。

【0039】

次ぎに温度計、攪拌機を備えたセパラブルフラスコに、ポリエチレンイミン (重量平均分子量; 10,000)、100% 品を 23.3 g とイオン交換水を 60.0 g 加えて攪拌後、合成例 1 のポリカチオン生成物を 26.9 g 加え、28℃ で 45 分間反応させ、反応物の粘度上昇が認められた時点で、75%硫酸 4.5 g を加えて反応を停止させた。重量平均分子量を測定すると 50,000 であった。

【0040】

次に攪拌機および温度制御装置を備えた反応器に、上記の操作によって調製し

たポリエチレンイミン変性物 1 0 9 g を採取し、硫酸で溶液 pH を 5. 5 に中和した。その後、実施例 1 ～ 6 と同様な操作により微粒子の重合体分散液、試料 7 を得た。組成を表 1、結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

(比較合成例 1 ～ 3) 重合時使用する分散媒を構成する水溶性高分子として、それぞれ (1 ; ジメチルアミン／エピクロロヒドリン反応物、分子量 1 0, 0 0 0、(比較-1)、(2 ; ポリエチレングリコール # 5, 0 0 0、(比較-2)、(3 ; ジメチルジアルルアンモニウムクロリド重合物、分子量 1 0 0, 0 0 0 (比較-3) を使用する場合についておこなった。組成を表 1、結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 2 】

(アニオン性水溶性重合体分散液の合成例) 攪拌機、還流冷却管、温度計および窒素導入管を備えた 4 つ口 5 0 0 m l セパラブルフラスコに脱イオン水 : 1 0 7 . 7 g、硫酸アンモニウム 2 6 . 8 g、硫酸ナトリウム 1 7 . 9 g、6 0 アクリル酸 : 3 2 . 7 g、5 0 % アクリルアミド : 9 0 . 3 g を加え、3 0 重量%の水酸化ナトリウム 5 . 8 g によりアクリル酸の 1 6 モル%を中和した。また 1 5 重量%のメタクリル酸／アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸 = 3 / 7 (モル比、酸の 9 0 モル%を中和) 共重合体水溶液 (溶液粘度 4 2、6 0 0 m P a · s) 1 8 . 9 g を添加した。その後、攪拌しながら窒素導入管より窒素を導入し溶存酸素の除去を行う。この間恒温水槽により 3 0 ℃ に内部温度を調整する。窒素導入 3 0 分後、0 . 1 重量%のペルオキシニ硫酸アンモニウム及び亜硫酸水素アンモニウムの 0 . 1 重量%水溶液をそれぞれこの順で 0 . 6 g 添加し重合を開始させた。重合開始後 3 時間たったところで前記開始剤をそれぞれ同量追加し、さらに 6 時間後にそれぞれ 3 . 0 g 追加し 1 5 時間で反応を終了した。この試料のアクリル酸とアクリルアミドのモル比は 3 0 : 7 0 であり、粘度は 2 0 0 m P a · s であった。なお、顕微鏡観察の結果、5 ～ 2 0 μ m の粒子であることが判明した。また、重量平均分子量を測定すると、1 0 0 0 万であった。これをアニオン性水溶性高分子-A とする。

【 0 0 4 3 】

【表 1】

合成例	単量体組成				共存塩 種類	共存塩 濃度	単量体 濃度	共存高 分子重 量%
	AAM	DMC	DMQ	AAC				
1		100			(a)	1 0	2 0	2 5
2			100		(a)	1 5	2 0	5 0
3	20	80			(a)	8	2 0	5 0
4	40	80			(a)	8	2 0	5 0
5	90		10		(b)	1 0	2 0	5 0
6	80	20	10	10	(a)	1 5	2 0	5 0
7		100			(c)	1 0	2 0	5 0
比較合 成例								
1		100			(a)	1 0	2 0	5 0(1)
2		100			(b)	1 0	2 0	5 0(2)
3		100			(d)	1 0	2 0	37.5(3)

DMC：メタクロルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、DMQ：アクリロルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド、AAC：アクリル酸、AAM：アクリルアミド、（1 共存高分子；ジメチルアミン／エピクロロヒドリン反応物、（2 共存高分子；ポリエチレングリコール # 5,000

（3 共存高分子；ジメチルジアルルアンモニウムクロリド重合物、

共存高分子添加量；対単量体重量%、共存塩濃度；分散液中重量%濃度

共存塩種類；（a）塩化ナトリウム、（b）硫酸ナトリウム、（c）硫酸アンモニウム、（d）塩化カリウム

【0044】

【表2】

実施例	試料名	分散液粘度	分子量
1	試料-1	8200	550
2	試料-2	3000	800
3	試料-3	7000	800
4	試料-4	4500	800
5	試料-5	5500	750
6	試料-6	3000	500
7	試料-7	4800	800
比較例			
1	比較-1	100000	300
2	比較-2	ゲル状	500
3	比較-3	15000	300

分散液粘度； $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 、分子量単位；万

【0045】

【実施例1～7】

験水として化学余剰汚泥を用い、分析値は $\text{pH} 6.94$ 、全 SS 分 $23,150 \text{ mg/L}$ である。前記汚泥 200 mL をポリビーカーに採取し、表2の試料-1～試料-7を対汚泥固形分 3000 ppm 添加し、ビーカー移し変え攪拌10回行った後、 $T-1179 \text{ L}$ の濾布（ナイロン製）により濾過し、30秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧 2 Kg/m^2 で1分間脱水する。その後、濾布剥離性を目視によりチェックし、ケーキ含水率（ 105°C で 20 hr 乾燥）を測定した。結果を表3に示す。

【0046】

【比較例1～4】

表2の比較-1～比較-3、及びカチオン性高分子凝集剤（メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド＝ $40/60$ モル％共重合物、分子量；700万、比較-4）を用い、実施例1～7と同様な試験操作によって行った。結果を表3に示す。

【0047】

【表 3】

実施例	試料名	30 秒後 濾液量	濾布剥離 性	ケーキ含水 率
1	試料-1	168	○	76.3
2	試料-2	165	○	76.5
3	試料-3	170	○	75.8
4	試料-4	175	○	75.2
5	試料-5	162	○	76.4
6	試料-6	165	○	75.7
7	試料-7	166	○	76.1
比較例				
1	比較-1	155	△	80.1
2	比較-2	160	○	77.9
3	比較-3	150	△	79.5
4	比較-4	160	○	78.2

30秒後濾液量：ml、ケーキ含水率：重量%

濾布剥離性：○＞△＞×の順に良いことを示す。

【0048】

【実施例 8～14】

験水として食品加工余剰汚泥を用い、分析値として pH 6.49、全 s s 分 22、300 mg/L である。前記汚泥 200 mL をポリビーカーに採取し、表 2 の試料-1～試料-7 を対汚泥固形分 4000 ppm 添加しビーカー移し変え攪拌 10 回行った。次ぎにアニオン性水溶性重合体分散液の合成例で調製した水溶性高分子 A-1 を対汚泥固形分 3000 ppm 添加し、ビーカー移し変え攪拌 10 回行った後、T-1179 L の濾布（ナイロン製）により濾過し、30 秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧 2 Kg/m² で 1 分間脱水する。その後、濾布剥離性を目視によりチェックし、ケーキ含水率（105℃で 20 hr 乾燥）を測定した。結果を表 4 に示す。

【0049】

【比較例 5～8】

表 2 の比較-1～比較-3、及びカチオン性高分子凝集剤（メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド重合体、分子量；500 万、比較-5）とアニオン性水溶性高分子 A-1 を組み合わせて、実施例 8～14 と同様な試験操作によって行った。結果を表 4 に示す。

【0050】

【表 4】

実施例	試料名と添加量	カチオン性高分子	30 秒後濾液量	濾布剥離性	ケーキ含水率
8	試料-1 0.4	0.3	177	○	72.7
9	試料-2 0.4	0.3	173	○	72.8
10	試料-3 0.4	0.3	180	○	71.7
11	試料-4 0.4	0.3	175	○	72.1
12	試料-5 0.4	0.3	170	○	72.8
13	試料-6 0.4	0.3	178	○	71.5
14	試料-7 0.4	0.3	176	○	72.6
比較例					
5	比較-1 0.4	0.3	160	△	75.0
6	比較-2 0.4	0.3	165	△	73.8
7	比較-3 0.4	0.3	157	△	74.2
8	比較-5 0.4	0.3	165	○	73.5

30秒後濾液量：ml、ケーキ含水率：重量％
 濾布剥離性：○＞△＞×の順に良いことを示す。

【0051】

【実施例15～21】

次に験液として製紙会社より発生する製紙スラッジ、pH6.05、全ss分25、500mg/Lを用いて脱水試験を行った。前記スラッジ200mlをポリビーカーに採取し、表2の試料-1～試料-7を対乾燥固形分液0.2添加し、ビーカー移し変え攪拌10回行った後、T-1179Lの濾布（ナイロン製）により濾過し、30秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧4Kg/m²で1分間脱水する。その後ケーキの濾布剥離性及びケーキ含水率（105℃で20hr乾燥）を測定した。結果を表5に示す。

【0052】

【比較例9～12】

表2の比較-1～比較-3、及びカチオン性高分子凝集剤（アクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド／アクリルアミド＝30／70（モル％）共重合物、分子量；750万、比較-5）を用い、実施例15～21と同様な試験操作によって行った。結果を表5に示す。

【0053】

【実施例22～28】

実施例15～21で用いた製紙スラッジと同じものを用いて（pH6.05、全ss分25、500mg/L）脱水試験を行った。前記スラッジ200mlを

ポをポリビーカーに採取し、表 2 の試料-1 ～試料-7 を対汚泥固形分 2 5 0 0 p p m 添加しビーカー移し変え攪拌 1 0 回行った。次ぎにアニオン性水溶性重合体分散液の合成例で調製した水溶性高分子 A - 1 を対汚泥固形分 2 5 0 0 p p m 添加し、ビーカー移し変え攪拌 1 0 回行った後、T - 1 1 7 9 L の濾布（ナイロン製）により濾過し、3 0 秒後の濾液量を測定した。また濾過した汚泥をプレス圧 2 K g / m² で 1 分間脱水する。その後、濾布剥離性を目視によりチェックし、ケーキ含水率（1 0 5 °C で 2 0 h r 乾燥）を測定した。結果を表 6 に示す。

【 0 0 5 4 】

【比較例 1 3 ～ 1 6 】

表 2 の比較-1 ～比較-3、及びカチオン性高分子凝集剤（メタクロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド重合体、分子量；5 0 0 万、比較-5）とアニオン性水溶性高分子 A - 1 を組み合わせて、実施例 8 ～ 1 4 と同様な試験操作によって行った。結果を表 6 に示す。

【 0 0 5 5 】

【表 5】

実施例	試料名	30 秒後 濾液量	濾布剥離 性	ケーキ含水 率
15	試料-1	168	○	78.4
16	試料-2	165	○	78.5
17	試料-3	170	○	78.0
18	試料-4	175	○	77.3
19	試料-5	165	○	78.6
20	試料-6	172	○	77.5
21	試料-7	165	○	78.5
比較例				
9	比較-1	150	△	83.1
10	比較-2	160	○	80.2
11	比較-3	157	○	81.0
12	比較-6	165	○	79.6

3 0 秒後濾液量：m l、ケーキ含水率：重量%

濾布剥離性：○＞△＞×の順に良いことを示

【 0 0 5 6 】

【表 6】

実施例	試料名と添加量	アセトン高	分子	30 秒後 濾液量	濾布剥 離性	ケーキ含 水率
22	試料-1	0.25	0.25	172	○	76.1
23	試料-2	0.25	0.25	170	○	76.3
24	試料-3	0.25	0.25	180	○	75.2
25	試料-4	0.25	0.25	183	○	75.7
26	試料-5	0.25	0.25	175	○	76.3
27	試料-6	0.25	0.25	180	○	75.4
28	試料-7	0.25	0.25	177	○	75.1
比較例						
13	比較-1	0.25	0.25	155	○	78.8
14	比較-2	0.25	0.25	165	○	77.6
15	比較-3	0.25	0.25	155	○	78.0
16	比較-5	0.25	0.25	170	○	77.0

30秒後濾液量：ml、ケーキ含水率：重量%

濾布剥離性：○＞△＞×の順に良いことを示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 保存安定性に優れ、且つ流動性がよく溶解性にすぐれ、低コストの製造設備で容易に製造可能な分散液を用いて、排水処理剤として各種用途に優れた性能を発現する処理方法を開発することである。

【解決手段】 カチオン性及び両性から選択された一種以上のイオン性を有する粒径 $100\ \mu\text{m}$ 以下の水溶性重合体微粒子とポリアルキレンイミン及び／又はポリアルキレンイミン変性物とが、塩水溶液中に共存する水溶性重合体分散液を用い、各種排水や汚泥に添加することにより優れた効果を発揮する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000142148]

1. 変更年月日	1995年 4月26日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区西五反田2丁目20番1号
氏 名	ハイモ株式会社